

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 38 27 224 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 38 27 224.5
㉔ Anmeldetag: 11. 8. 88
㉕ Offenlegungstag: 15. 2. 90

㉙ Int. Cl. 5:
C 09 J 175/06
C 09 J 5/06
C 08 J 5/12
C 03 C 27/10

DE 38 27 224 A 1

㉚ Anmelder:
Hüls AG, 4370 Marl, DE

㉚ Erfinder:
Müller, Hartmut, Dipl.-Chem. Dr., 5210 Troisdorf, DE;
Brüning, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 5060 Bergisch
Gladbach, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉛ **Rasch abbindende, feuchtigkeitshärtende Schmelzklebstoffe und deren Verwendung**

Schmelzklebstoffe mit besonders hoher Abbindegeschwindigkeit werden aus Umsetzungsprodukten von Polysocyanaten und Hydroxypolyestern erhalten, wobei die Hydroxypolyester bevorzugt rein aliphatisch sind und mindestens 12 Methylengruppen in der Polyestereinheit aus Diol und Dicarbonsäure enthalten.

DE 38 27 224 A 1

Beschreibung

Zur Verbesserung des Scherstandvermögens von Schmelzklebstoffen bei erhöhter Temperatur setzt man reaktive Klebstoffsysteme ein, die entweder durch Energiezufuhr vernetzt werden oder mittels Feuchtigkeit zum unschmelzbaren Klebstoff aushärten.

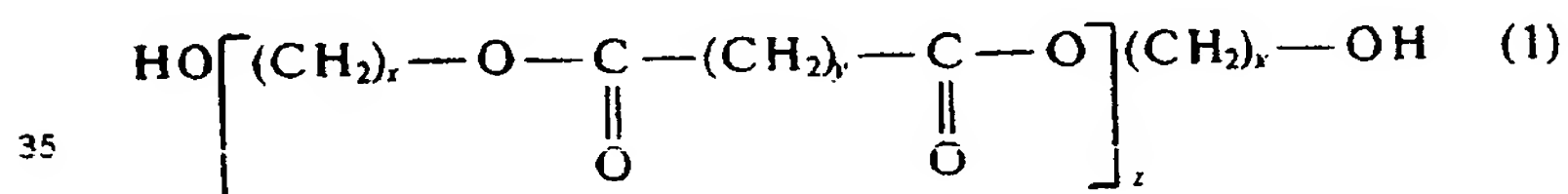
Reaktive, feuchtigkeitshärtende Schmelzklebstoffe aus der Klasse der isocyanatfunktionellen Polymeren sind aus z. B. der DE-OS 24 01 320, EP-OS 01 07 097 und EP-OS 01 25 009 bekannt. Überwiegend sind die verwendeten Polymere Polyester aus Adipinsäure, Butandiol-1.4 und Hexandiol-1.6.

Für viele Anwendungen ist es erforderlich, daß die verwendeten reaktiven Schmelzklebstoffe nach der Applikation rasch abbinden, um eine sofortige weitere Verarbeitung zu ermöglichen. Das ist aber mit bekannten Schmelzklebstoffen schwer zu erreichen. Eine verbesserte, d. h. kürzere Abbindegeschwindigkeit erfordert Zusätze, z. B. von Harzen oder thermoplastischen Polymeren. Nach EP-OS 02 32 055 werden flüssige Isocyanat-Präpolymere mit Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisaten oder -Methylstyrolharzen, nach EP-OS 01 07 097 mit thermoplastischen Polyurethanen oder Kondensationsharzen und nach EP-OS 02 46 473 mit Acrylat-Oligomeren kombiniert. Solche reaktiven Schmelzklebstoffe enthalten nach der Vernetzung durch Luftfeuchtigkeit noch hohe Anteile an thermoplastischen Harzen, welche das Scherstandvermögen bei erhöhter Temperatur nachteilig beeinflussen.

Zwar haben Schmelzklebstoffe nach EP-OS 02 48 658, welche Polyester mit mehr als 50% aromatischer Dicarbonsäure anstelle von aliphatischer Dicarbonsäure enthalten, eine verbesserte Abbindegeschwindigkeit. Solche Produkte besitzen jedoch den Nachteil einer zu hohen Schmelzviskosität, was Probleme bei der Herstellung der Präpolymeren und bei der Verarbeitung der Schmelzklebstoffe mit sich bringt. Zusätzlich wird durch Gehalte aromatischer Dicarbonsäuren die Glasumwandlungstemperatur wesentlich erhöht, was nach Vernetzung zu einer geringen Elastizität der Verklebung führt.

Es bestand daher die Aufgabe, hochelastische, feuchtigkeitsvernetzende Schmelzklebstoffe zu entwickeln, die ohne weiteres Zusätze von Polymeren und/oder Harzen ein rasches Abbinden nach der Applikation gewährleisten. Kurze Abbindegeschwindigkeiten von im vorliegenden Fall lösungsmittelfreien, sogenannten reaktiven Hot-Melts ermöglichen dann bei serienmäßiger Fertigung hohe Taktgeschwindigkeit bzw. Lösen der Fixierung nach kurzer Zeit.

Gegenstand der Erfindung sind Schmelzklebstoffe, bestehend aus den Umsetzungsprodukten von Polyisocyanaten und Hydroxypolyestern, gekennzeichnet durch teilkristalline Polyester mit Gehalten von ausschließlich aliphatischen Dicarbonsäuren der Formel



worin $x + y = 12$ bis 26 und wahlweise $y = 8$ bis 12 oder $x = 6$ bis 18 ist und $z = 3$ bis 50 beträgt und das Verhältnis der Umsetzung von OH : NCO von 1 : 1,2 bis 1 : 3,0, vorzugsweise von 1 : 1,5 bis 1 : 2,5 gewählt ist.

Hydroxypolyester im Sinne der Erfindung haben OH-Zahlen von 5 bis 100, vorzugsweise von 10 bis 50 und Säurezahlen unter 5, vorzugsweise unter 2, möglichst unter 1.

Es ist von entscheidendem Einfluß auf die Abbindegeschwindigkeit, daß aliphatische Dicarbonsäuren mit 8, 10 oder 12 Methylgruppen, d. h. Decandisäure, Dodecandisäure oder Tetradecandisäure enthalten sind, wobei Dodecandisäure sehr bevorzugt ist. Vorzugsweise sollen mindestens 20, sehr bevorzugt mindestens 50 Mol-% der Dicarbonsäuren aus Dodecandisäure bestehen. Zist vorzugsweise 6 bis 20.

Die Art der aliphatischen Diole ist an sich beliebig, jedoch sind Diole mit 6 bis 12 Methylengruppen bevorzugt. Werden Dicarbonsäuren ab $y = 10$ verwendet, erhält man auch mit kurzkettigen Diolen mit $x = 2$ oder 4 überraschend kurze Abbindezeiten (vgl. Beisp. 4).

Als Diole können auch Etherdiole, d. h. Oligomere bzw. Polymere z. B. auf Basis Ethylenglykol oder Butandiol-1.4 enthalten sein, obgleich das nicht bevorzugt ist. Soweit Etherdiole anwesend sind, soll ihr Anteil nicht mehr als 50 Mol-% der Diole betragen.

Die Summe der Methylengruppen $x + y$ der Polyestereinheit aus Dicarbonsäuren und Diolen soll 12 oder größer, vorzugsweise jedoch nicht mehr als 26 betragen.

Die Schmelzklebstoffe gemäß der Erfindung sollen keine der bekannten Zusätze, wie monofunktionelle Verbindungen, d. h. Alkanole oder Monamine, weitere Polymere oder Harze o. dgl., enthalten. Besonders monofunktionelle Verbindungen, d. h. Alkanole oder Monamine, sind zu vermeiden.

Jedoch können Füllstoffe, Katalysatoren, Alterungsschutzmittel und Hilfsstoffe, welche keine Polymeren sind, anwesend sein.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die Abbindegeschwindigkeit ganz wesentlich steigt, wenn die Auswahl gemäß der Erfindung erfolgt, wobei die Kettenlänge $x + y$ eine entscheidende Rolle spielt sowie in zweiter Linie die Kettenlänge y der aliphatischen Dicarbonsäuren. Gegenüber weiteren Schmelzklebstoffen auf der Basis von aliphatischen Polyestern mit anderer Kettenlänge steigt die Abbindegeschwindigkeit auf optimale Werte im Bereich von 1 bis 5, sehr bevorzugt 1 bis 3 s. Damit ist die Abbindegeschwindigkeit um das 5- bis 20fache gestiegen (vgl. Tab. der Beispiele).

Gegenstand der Erfindung sind auch Schmelzklebstoffe, deren Polyester mehr als 50 Gew.-%, ggf. mehr als 75 Gew.-% des Polyesters der Formel 1 und, ergänzend zu 100 Gew.-% beliebige weitere Polyester enthält. Auch bei solchen Polyestergemischen wird die Abbindegeschwindigkeit durch den Anteil der Polyester der Formel 1 wesentlich verkürzt (Beisp. 7, Vergleichsbeisp. 4).

Weiterer Gegenstand sind auch Schmelzklebstoffe auf Basis von Polyestern der Formel 1, worin die aliphatischen Dicarbonsäuren bis zu 80, vorzugsweise bis zu 50 Mol-% (von gesamt) durch aromatische Dicarbonsäuren ersetzt sind (Beisp. 6, Vergleichsbeisp. 3). Der Schmelzpunkt (melting point) dieser Mischpolyester mit Anteilen von aromatischen Dicarbonsäuren liegt unter 95°C, vorzugsweise unter 90°C. Eine verkürzte Abbindegeschwindigkeit wird durch den Anteil der langkettigen aliphatischen Polyesterbausteine erreicht. Die aromatischen Dicarbonsäuren erhöhen die Haftkraft auf z. B. Metallen. 5

Der Umsetzungsgrad der Polyisocyanate ist im üblichen Bereich, d. h. das Verhältnis von Hydroxylgruppen der Polyester zu NCO-Gruppen soll allgemein 1 : 1,2 bis 1 : 3,0, vorzugsweise 1 : 1,5 bis 1 : 2,5 betragen.

Als Polyisocyanate finden sowohl aromatische wie auch aliphatische oder cycloaliphatische Diisocyanate oder höherfunktionelle bzw. polymere Polyisocyanate Verwendung, welche allgemein bekannt sind. Die vorliegenden Schmelzklebstoffe enthalten keine Lösungsmittel, so daß bei Applikation das Abdünsten von Lösungsmittel in technisch aufwendigen Trockentunneln entfällt. Im allgemeinen erfolgt die Applikation bei Temperaturen von 80 bis 150°C. 10

Aufgrund der gegenüber bereits bekannten Schmelzklebstoffen sehr raschen Abbindegeschwindigkeit durch schnelles Rekristallisieren in der Klebefuge nach der Aufbringung aus der Schmelze eignen sich die erfindungsgemäßen Klebstoffe bevorzugt für solche Anwendungen, in denen neben einer hohen Elastizität der Verklebung die miteinander verbundenen Substrate einer sofortigen Weiterverarbeitung zugeführt werden sollen. Beispiele für solche Anwendungen finden sich in der Schuhindustrie, der Holzverarbeitenden Industrie, der Papierindustrie und der Metallverarbeitung. 15 20

Abbindegeschwindigkeit

Zur Messung der Abbindegeschwindigkeit wird der Schmelzklebstoff aus der 120°C heißen Schmelze auf einen Holzquader mit einer Fläche von 25 × 25 mm dünn aufgetragen und sofort anschließend mit einem zweiten Holzquader der gleichen Grundfläche gefügt, d. h. zum Verkleben gebracht. Die Abbindezeit gibt an, wie lange die Holzstücke sich mittels kräftigem Fingerdruck noch gegeneinander verschieben lassen. Je geringer die Zeitspanne ist, desto günstiger ist das Abbindeverhalten des Schmelzklebstoffs. 25

Beispiele 1 bis 6 und Vergleichsbeispiele 1 bis 3

In einem Dreihals-Rundkolben werden 1 Mol Polyester entsprechend der Zusammensetzung in Tabelle 1 mit einer Hydroxylzahl von 30 aufgeschmolzen und mittels Vakuum 15 min entgast. Danach werden 2,2 Mol 4,4'-Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) zugegeben und homogenisiert. Zur vollständigen Umsetzung der Reaktionspartner wird bei 120°C 2 Std. unter Ausschluß von Feuchtigkeit gerührt. Die Umsetzung wird mittels Bestimmung des NCO-Werte kontrolliert. Dieser liegt nach der Umsetzung bei 2 Gew.-%. 30 35

Tabelle 1

Zusammensetzung der Basispolyester und deren Eigenschaften nach Umsetzung mit MDI im Verhältnis
OH/NCO = 1/2,2

Beispiele Nr.	Zusammensetzung			DDS	MEG	BD	HD	ND	$\Sigma(\text{CH}_2)$	Abbinde- zeit (s)	Fp (°C)	V_{130} (Pa · s)
	TPS	AD	DS									
10		100				100			8	20	62	17
		100					100		10	15	65	9
15		100						100	13	10	68	20
			100				100		14	3	68	9
				100			100		16	1	74	11
20				100	100				12	2	88	7
		50		50			100		13	10	58	13
	60	40					100		7,6	40	96	50
25	60			40			100		10	20	88	42
TPS = Terephthalsäure AD = Adipinsäure DS = Decandisäure DDS = Dodecandisäure MEG = Monoethylenglykol BD = Butandiol-1.4 HD = Hexandiol-1.6 ND = Nonandiol-1.9 $\Sigma(\text{CH}_2)$ = Summe der Methylgruppen pro Polyestereinheit Fp. = Fließpunkt (Ring und Kugel) nach DIN 52 011 V_{130} = Schmelzviskosität bei 130°C (Brookfield)												

Vergleicht man in Tabelle 1 die Beispiele 1 bis 5 mit den Vergleichsbeispielen 1 und 2, so nimmt mit höherer Anzahl an Methylengruppen pro Polyestereinheit die Abbindegeschwindigkeit sehr stark ab. Besonders auffallend sind die sehr kurzen Abbindezeiten für Polyester, die mindestens 12 Methylengruppen pro Polyestereinheit enthalten.

Auch beim Vergleich von Polyestern, die aromatische Dicarbonsäuren enthalten, wird durch den Ersatz der Adipinsäure durch länger-kettige Dicarbonsäure die Abbindegeschwindigkeit verringert (Vergleichsbeisp. 3, Beisp. 6).

Vergleichsbeispiel 4

Der Polyester aus Vergleichsbeispiel 1 wird mit einem Polyester der Zusammensetzung Terephthalsäure : Isophthalsäure : Adipinsäure = 50 : 40 : 10 und Monoethylenglykol : Neopentylglykol = 50 : 50 (OHZ = 30) in einem Gewichtsverhältnis von 8 : 2 gemischt und mit MDI im Verhältnis OH/NCO = 1/2,2 zu einem reaktiven Schmelzklebstoff umgesetzt. Die Abbindezeit dieses Schmelzklebstoffs beträgt 50 s.

Beispiel 7

Ersetzt man im Vergleichsbeispiel 4 den Polyester aus Vergleichsbeispiel 1 durch einen Polyester aus Beispiel 3, so erhält man ein Produkt mit einer wesentlich kürzeren Abbindezeit von 2 s.

Beispiel 8 und 9

Analog Beispiel 3 wird 1 Mol Polyester mit 1,5 Mol MDI umgesetzt. Der NCO-Gehalt nach der Umsetzung liegt bei 1,0 Gew.-% (Beispiel 8). Bei Umsetzung von 1 Mol Polyester mit 2,5 Mol MDI liegt der NCO-Gehalt nach Umsetzung bei 2,7 Gew.-% (Beispiel 9).

Beispiele 10 und 11

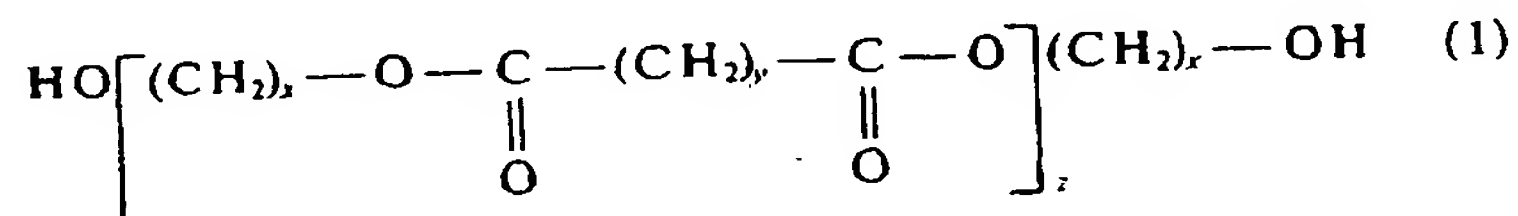
Beispiel 3 wird wiederholt, jedoch wird im Polyester Hexandiol

- a) zu 20 Mol-% durch Polybutylenglykol ($M_w = 650$) (Beispiel 10),
 b) zu 15 Mol-% durch Triethylenglykol (Beispiel 11)

ersetzt. Die Abbindegeschwindigkeiten der Umsetzungsprodukte liegen bei 3 s.

Patentansprüche

1. Schmelzklebstoffe, bestehend aus den Umsetzungsprodukten von Polyisocyanaten und Hydroxypolyestern, **gekennzeichnet durch** teilkristalline Polyester mit Gehalten von ausschließlich aliphatischen Dicarbonsäuren der Formel



worin $x + y = 12$ bis 26 und wahlweise $y = 8$ bis 12 oder $x = 6$ bis 18 ist und $z = 3$ bis 50 beträgt und das Verhältnis der Umsetzung von OH : NCO von 1 : 1,2 bis 1 : 3,0, vorzugsweise von 1 : 1,5 bis 1 : 2,5 gewählt ist.

2. Schmelzklebstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatischen Dicarbonsäuren bis zu 80, vorzugsweise bis zu 50 Mol-% von gesamt durch aromatische Dicarbonsäuren ersetzt sind.
 3. Schmelzklebstoffe nach Anspruch 1 oder 2, worin $x + y$ gleich oder größer 14 ist.
 4. Schmelzklebstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin $y = 8$ bis 12 ist.
 5. Schmelzklebstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin $x = 6$ bis 18 ist.
 6. Schmelzklebstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin $(\text{CH}_2)_x$ ganz oder teilweise durch Reste eines Etherdiols ersetzt ist.
 7. Schmelzklebstoffe nach einem der vorangehenden Ansprüche, bestehend aus den Umsetzungsprodukten von Polyisocyanaten und Polyestergemischen, worin das Polyestergemisch mehr als 50 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 75 Gew.-% teilkristalline Hydroxypolyester der Formel (1) enthält.
 8. Schmelzklebstoffe nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, die zusätzlich Füllstoffe, Katalysatoren, Alterungsschutzmittel oder andere Hilfsstoffe enthalten.
 9. Verwendung von Schmelzklebstoffen nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche zum Verkleben gleicher oder unterschiedlicher Substrate, wie Metalle, Glas, Holz, Keramik, Leder, Kunststoffe u. dgl.

— Leerseite —